

LATENT THERMOSETTING ANISOTROPIC CONDUCTIVE ADHESIVE

Patent number: JP4272607
Publication date: 1992-09-29
Inventor: FUJINAMI NAOKI
Applicant: SHINETSU POLYMER CO
Classification:
- **international:** H05K3/32; H05K3/32; (IPC1-7): C09D9/02; C09D109/00;
C09D133/06; H01B1/20; H05K3/32
- **european:**
Application number: JP19910054063 19910226
Priority number(s): JP19910054063 19910226

Report a data error here

Abstract of JP4272607

PURPOSE: To provide anisotropic conductive adhesive excellent in heat and moisture resistance, shelf life, repairability and capable of carrying out connection work in a short time at a low temp.

CONSTITUTION: Anisotropic conductive adhesive is formed of insulative adhesive and conductive particles dispersed therein, wherein the insulative adhesive is composed of 100 pts.wt. of thermoplastic component of which softening temp. is 80-150 deg.C and 5-200 pts.wt. of latent thermosetting anisotropic conductive adhesive of which applicable time is 10 days or more at 30 deg.C or less, thermosetting reaction occurs at 60 deg.C for 100 hours, and gelling time is 5 minutes or 100 deg.C.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-272607

(43) 公開日 平成4年(1992)9月29日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 1/20		D 7244-5G		
C 0 9 D 9/02	J B C	7211-4 J		
109/00	J D Y	8016-4 J		
133/06	P G B	7242-4 J		
H 0 5 K 3/32		B 9154-4 E		

審査請求 未請求 請求項の数3 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-54063

(22) 出願日 平成3年(1991)2月26日

(71) 出願人 000190116

信越ポリマー株式会社

東京都中央区日本橋本町4丁目3番5号

(72) 発明者 藤波 直樹

埼玉県大宮市吉野町1丁目406番地1 信

越ポリマー株式会社東京工場内

(74) 代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 潜在性熱硬化型異方導電接着剤

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 本発明は耐熱性、耐湿性にすぐれており、接続作業を低温、短時間で行なうことができ、保存性がよく、リペア性も容易である異方導電接着剤の提供を目的とするものである。

【構成】 絶縁性接着剤に導電性粒子を分散させた異方導電接着剤において、この絶縁性接着剤が軟化温度が80～150℃の熱可塑性成分100重量部と30℃以下の可使時間が10日以上であり、60℃で100時間以内に硬化反応が起り、ゲル化時間が100℃、5分以上である潜在性熱硬化性成分5～200重量部とからなるものであることを特徴とする潜在性熱硬化型異方導電接着剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 絶縁性接着剤に導電性粒子を分散させた異方導電接着剤において、この絶縁性接着剤が軟化温度が80～150℃の熱可塑性成分100重量部と30℃以下の可使時間が10日以上であり、60℃で100時間以内に硬化反応が起り、ゲル化時間が100℃、5分以上である潜在性熱硬化性成分5～200重量部とからなるものであることを特徴とする潜在性熱硬化型異方導電接着剤。

【請求項2】 熱可塑性成分がアクリロニトリル-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、クロロプレンゴムの1種または2種以上からなるものである請求項1に記載した潜在性熱硬化型異方導電接着剤。

【請求項3】 熱硬化性成分がその分子鎖中の水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、アミド基、ビニル基から選択される官能基を有するアクリル酸エステル共重合体またはメタクリル酸エステル共重合体である請求項1に記載した潜在性熱硬化型異方導電接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、潜在性熱硬化型異方導電接着剤、特に耐熱性、耐湿性がすぐれており、接続作業を低温、短時間でこなうことができ、保存性もよく、リペア性も容易である潜在性熱硬化型異方導電接着剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 2つの回路基板を接着すると共に、これらの間に電氣的導通を与えるようにした異方導電接着剤については、ウレタン系、ポリエステル系、アクリル系、合成ゴム系などの熱可塑性成分や、エポキシ樹脂、シリコンなどの熱硬化性成分に導電性粒子を配合した種々のものが公知とされている。

【0003】 しかし、熱可塑性成分を配合した熱可塑性接着剤には高温下、あるいは高温下では保持力が低下して導電性粒子と端子との接触が弱まったり、導電性粒子が微視的には樹脂と共に移動して点接触状態がはずれるために抵抗値が不安定になるという不利があるほか、接着力が低下し、導通抵抗が上昇するという欠点がある。

【0004】 また、この熱硬化性成分を配合した熱硬化性接着剤については、回路接着に用いるハンダ温度で長時間安定に保持することができず、これにはまたこの熱硬化性樹脂を長期間安定に保存し、その硬化温度および硬化速度を一定に保つことが難しいという欠点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 そのため、この異方導電接着剤については、熱硬化性成分に熱可塑性成分をブレンドして耐剥離性、可撓性を向上させた半熱硬化性接着剤と呼ばれているものも知られているが、これらには接続作業温度を約170℃以上とし、所要時間も20～30秒が必要とされるという不利があるし、これにはま

たそれが一液型～多液型のいずれであっても接着剤の可使時間が短いので作業性および保存性に気を配る必要があり、さらに接続作業時に熱硬化性成分の硬化反応が起るために剥離後の接着剤の除去が困難となり、リペア性が悪くなるので、製品歩留りが著しく低いものになるという欠点がある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明はこのような不利、欠点を解決した潜在性熱硬化型異方導電接着剤に関するもので、これは絶縁性接着剤に導電性粒子を分散させた異方導電接着剤において、この絶縁性接着剤が軟化温度80～150℃の熱可塑性成分100重量部と、30℃以下での可使時間が10日以上であり、60℃で100時間以内に硬化反応が起り、ゲル化時間が100℃、5分以上である潜在性熱硬化性成分5～200重量部とからなるものであることを特徴とするものである。

【0007】 すなわち、本発明者は接続作業を低温で短時間に行なうことができ、保存性もよく、リペアも容易である熱硬化型異方導電接着剤を開発すべく種々検討した結果、このような物性をもつ異方導電接着剤を得るためには絶縁性接着剤に導電性粒子を分散させた公知の異方導電接着剤において、この絶縁性接着剤を特定の軟化温度をもつ熱可塑性成分と、特定の可使時間、特定の硬化性をもつ熱硬化性成分とからなるものとすればよいということを見出し、事実この熱可塑性成分を軟化温度が80℃以上、150℃以下であるものとすれば導電性粒子と端子との保持力を維持することができるし、接続時の温度を低くすることができ、またこの熱硬化成分についてはこれを30℃以下の可使時間が10日以上であり、60℃では100時間以内に硬化反応が起り、ゲル化時間が100℃、5分以上であるものとすれば保存性がよく、60℃以上の高温領域での導電性粒子と端子との保持力がよくなり、この接着剤の乾燥作業時、回路基板の接続作業時には硬化反応が起らないが高温環境時には硬化するというを確認し、ここに使用する各成分の種類、配合量についての研究を進めて本発明を完成させた。以下にこれをさらに詳述する。

【0008】

【作用】 本発明は、潜在性熱硬化型異方導電接着剤に関するもので、これは絶縁性接着剤に導電性粒子を分散させた異方導電接着剤において、この絶縁性接着剤を特定の熱可塑性成分と熱硬化性成分とからなるものとしたものである。

【0009】 本発明の異方導電接着剤は基本的には絶縁性接着剤に導電性粒子を分散されたものとされる。この導電性粒子としてはAu、Ag、Ni、Al、Feなどの金属粒子、金属やプラスチックを核としてその表面に貴金属メッキを施したもの、カーボンブラック、黒鉛粉末、カーボンファイバー、セラミックなどが例示されるが、絶縁性接着剤に対するこれら導電性粒子の配合量はこれが絶

緑性接着剤100容量部に対して0.1容量部未満では接続すべき電極上に粒子が存在しなくなって導通不良となり、30容量部より多くすると確率的に粒子が平面方向に連なって異方性を損なうおそれが生じることから0.1～30容量部とすることが望ましいが、より好ましい範囲は1～15容量部とされる。

【0010】本発明の異方導電接着剤を構成する絶縁性接着剤は上記したように特定の物性をもつ熱可塑性成分と熱硬化性成分とからなるものとされる。この第1成分としての熱可塑性成分としてはアクリロニトリル-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、クロロブレンゴム、ポリスチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリビニルブチラルなど例示されるが、これはこれらの樹脂に可塑剤、粘着付与剤、充填剤などを添加したものであってもよい。

【0011】しかし、これらの熱可塑性成分は約0～30℃の常温領域および約30～60℃の中温領域における導電性粒子と端子との保持力を維持するために軟化温度が80℃以上、好ましくは100℃以上であることが必要であるし、また端子間の接続を低温度、短時間で行なわせるためには軟化温度が150℃以下、好ましくは130℃以下のものとする必要とされることから、軟化温度が80～150℃の範囲のものとする必要とされるので、これにはアクリロニトリル-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、クロロブレンゴムの1種または2種以上の混合物とすることがよい。

【0012】また、この絶縁性接着剤を構成する第2成分としての熱硬化性成分としてはエポキシ樹脂、シリコンゴム、アクリル酸エステルなどが例示されるが、これらは保存性のよいものとするということから、30℃以下の可使時間が10日以上、好ましくは1ヶ月以上のものとする必要とされるし、このものは60℃以上の高温領域における導電性粒子と端子との保持力を発現させるために60℃で100時間以内に硬化することが必要であり、さらには接着剤の乾燥、作業性および回路基板の接続作業時に硬化反応が起らないようにするためにゲル化時間が100℃で5分以上であるものとする必要とされる。

【0013】しかして、この熱硬化性成分は硬化に寄与する官能基として水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、アミド基、ビニル基、メチロール基、メチロール化アクリルアミド基、ブチルメチルアクリルアミド基、イソシアネート基などを有するものとされるが、これは分子中に水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、アミド基、ビニル基の1種または2種以上を含有するものとするがよい。なお、この熱硬化性成分としては30℃での可使時間が3ヶ月以上であり、60℃では50時間

0℃以上の高温領域ではそれが硬化し熱可塑性成分とのからみ合いでネットワークを作る(IPN)ということから、アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸エステル共重合体とすることがよい。

【0014】本発明において使用される絶縁性接着剤は前記したようにこの熱可塑性成分と熱硬化性成分を混合したものとされるが、これらの配合比は熱可塑性成分100重量部に対して熱硬化性成分が5重量部未満では高温領域での導電性粒子との保持力が発現せず、これが200重量部より多くなると0～30℃の常温領域、30～60℃の中温領域での導電性粒子と端子との保持力が阻害されるようになるので、5～200重量部の範囲となるようにすることが必要とされるが、この好ましい範囲は10～100重量部とされる。

【0015】本発明の潜在性熱硬化型異方導電接着剤は前記した熱可塑性成分と熱硬化性成分および導電性粒子の所定量を均一に混合することによって得ることができるが、このものは使用時の使い易さという点からフィルム状に成形することがよい。これは上記のようにして製作した組成物を適当な溶剤に溶解させたのち、セパレーター上にコーティングして溶剤を除去する方法、あるいはこの溶剤溶液をセパレーター上に直接スプレーする方法によって得ることができる。

【0016】また、この場合に使用するセパレーターとしてはポリテトラフルオロエチレンフィルム、シリコンオイル、ゴムなどで離型処理をした紙あるいはポリエチレンフィルムなどとすればよいが、この溶剤は熱硬化性成分に硬化反応を開始させないものとする必要がある。なお、この組成物は上記したようにフィルム上に成形し、これと目的とする接続電極上に載置し、加熱して使用すればよいが、このものはFPCの接続電極上に印刷、スプレーまたはコーティングし、ヒートシールコネクターとして使用することもできる。

【0017】このように得られた本発明の潜在性熱硬化型異方導電接着剤を使用すると、このものは0～30℃の常温領域、30～60℃の中温領域において熱可塑性成分が、また60℃以上の高温領域では熱硬化性成分がこのものの耐熱性、耐湿性を受けもつために広汎な温度領域での使用が可能となるし、これによればその接続作業を低温、短時間で行なうことができ、この間熱硬化性成分は硬化反応が行なわれないのでリペアが容易となり、さらには30℃以上での可使時間も10日以上、好ましくは1ヶ月以上であるので保存に特別な配慮をする必要がないという有利性が与えられる。

【0018】つぎに本発明の潜在性熱硬化型異方導電接着剤を製作するときに使用される熱硬化性成分としてのアクリル酸エステル共重合体の合成例、および実施例、比較例をあげる。

【0019】

【合成例】冷却管、攪拌器、温度計、滴下シートおよび

5

窒素ガス注入管を取りつけた3リットルの四ツ口フラスコに、2-エチルヘキシルアクリレート420g、エチルアクリレート175g、グリシジルアクリレート105gおよびトルエン400gを入れ、反応器内を70℃に保ち、反応器中に窒素ガスを注入しながら攪拌し、30分後にアゾビスイソブチロニトリル7gをトルエン300gに溶解した溶液を滴下した。滴下終了後、3時間攪拌を続けたところ、溶液の粘度が上昇し、反応溶液の温度も上昇してきたので、反応温度が70℃になるように冷却しながら攪拌を続け、反応開始から10時間後に反応を終了させたところ、側鎖にエポキシ基をもつアクリル酸エステル共重合体が得られたが、このものは固形分が48.5%であったので、トルエンで固形分が40%となるように調整した。

【0020】

【実施例、比較例】熱可塑性成分としてのスチレン-ブタジエン系熱可塑性エラストマー、粘着性付与剤としてのアルキルフェノール樹脂、シランカップリング剤・ビニルトリメトキシシラン、有機過酸化化物としてのベンゾイルパーオキサイド、導電性粒子としての球状黒鉛粉末（平均粒子径20μm）および上記配合例で得たアクリル酸エステル共重合体を表1に示した重量比で配合して異方導電接着剤組成物（実施例）を作ると共に、このアクリル酸エステル共重合体を添加せず、上記各成分を表2に示した重量比で配合して異方導電接着剤組成物（比較例）を作った。

【0021】ついでこれらの異方導電接着剤を用いて0.2mmピッチ×150ピンのFPCと面積抵抗率30ΩのITOベタガラス基板とを110℃、20kg/cm²、10秒の条件でヒートシール接続し、30℃、50℃、70℃の各環境下におけるFPCの隣接電極間の抵抗値を測定したところ、表3に示したとおりの結果が得られた。

【0022】

【表1】

物質名	配合量 (重量比)
スチレン-ブタジエン系熱可塑性エラストマー	100
アルキルフェノール樹脂	50
ビニルトリメトキシシラン	1
ベンゾイルパーオキサイド	1
球状黒鉛粉末	3
アクリル酸エステル共重合体	50

【0023】

【表2】

6

物質名	配合量 (重量比)
スチレン-ブタジエン系熱可塑性エラストマー	100
アルキルフェノール樹脂	50
KBM-803	1
パーブチルI	1
球状黒鉛粉末	3

【0024】

【表3】

例別	放置環境 温度 (℃)	抵抗値 (Ω)			
		初期		1,000時間後	
		平均値	最高値	平均値	最高値
実施例	0	2.4	2.7	2.4	2.7
	30	2.5	2.8	2.5	2.8
	50	2.4	2.8	2.7	3.3
	70	2.5	2.7	3.0	2.9
	100	2.5	2.8	3.2	3.4
比較例	0	2.5	2.8	2.5	2.8
	30	2.4	2.8	2.5	2.9
	50	2.5	2.8	2.8	3.8
	70	2.4	2.8	-	∞
	100	2.4	2.7	-	∞

【0025】この実施例および比較例から明らかなように、本発明の潜在性熱硬化型異方導電接着剤を使用すると、接着作業時にこれがホットメルト接着剤として作用するために低温、短時間での接続が可能となり、この際熱硬化性成分が硬化反応を起さないでリベアが容易であり、製品歩留りが向上し、コスト低減に寄与することが確認された。また、このものは夏期屋外、車内などの高温環境下におかれた場合には、熱硬化性成分の硬化反応により電気的接続が保持されるので、広範な電子・電気機器にも使用が可能であるという有利性が与えられる。

【0026】なお、これらの異方導電接着剤については、これらを60℃で50時間放置後にトルエンに溶解したところ、実施例のものは約75%が不溶分であり、比較例のものは導電性粒子以外は全量溶解したが、この溶解分を分析したところ、これは主成分がアルキルフェノール樹脂であることから、実施例のものはアクリル酸エステル共重合体が熱可塑性成分とIPNをなしている

ものと推測された。

【0027】

【発明の効果】本発明は潜在性熱硬化型異方導電接着剤に関するもので、これは前記したように絶縁性接着剤に導電性粒子を分散させた異方導電接着剤において、この絶縁性接着剤を軟化温度が80～150℃の熱可塑性成分100重量部と30℃以下の可使時間が10日以上であり、60℃で100時間以内に硬化反応が起り、ゲル化時間が100℃、5分以上である潜在性熱硬化性成分5～200重量部とからなるものであることを特徴とするものである。

【0028】このようにして作られた本発明の潜在性熱

硬化型異方導電接着剤は2つの回路基板の端子間に載置し、加熱加圧してこれらの回路基板を接着すると、このものは0～30℃の常温範囲、30～60℃の中温範囲での耐熱性、耐湿性が熱可塑性成分で、また60℃以上の高温範囲での耐熱性、耐湿性が熱硬化性成分で受けもたれるために広い温度範囲で使用が可能であるし、接続作業を低温短時間で行なうことができ、この間は熱硬化性成分の硬化反応が起らないのでリペアが容易で、30℃以上での可使時間も長いので保存上に配慮をする必要がなく、高温環境下に置かれたときには熱硬化性成分の硬化反応により電氣的接続を保存することができるという有利性が与えられる。